

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-65105

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|---------------------|
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 6 | G 0 3 F 7/004 5 0 6 |
| | 5 0 1 | 5 0 1 |
| | 5 0 3 | 5 0 3 Z |
| B 4 1 C 1/055 | 5 0 1 | B 4 1 C 1/055 5 0 1 |
| G 0 3 F 7/038 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/038 6 0 1 |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-311928

(22) 出願日 平成9年(1997)11月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-156828

(32) 優先日 平9(1997)6月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 服部 良司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

(54) 【発明の名称】 画像形成材料及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 近赤外～赤外線領域による露光で画像形成が可能で、特に該領域に発光領域を有するレーザーを用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版が可能で、該領域に対する感度が高く、かつドット変動抑制性を有するポジ型或いはネガ型の直接製版用画像形成材料の提供。又該領域に発光領域を有するレーザーを用い画像形成材料に画像を形成する方法の提供。

【解決手段】 皮膜量10以上60mg/m²以下の陽極酸化皮膜を有する金属支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により架橋する基を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。皮膜量10以上60mg/m²以下の陽極酸化皮膜を有する金属支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 皮膜量 10 以上 60 mg/dm²以下の陽極酸化皮膜を有する金属支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により架橋する基を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【請求項 2】 皮膜量 10 以上 60 mg/dm²以下の陽極酸化皮膜を有する金属支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【請求項 3】 金属支持体上に、皮膜量 0.001 以上 10 mg/m²以下の断熱層、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により架橋する基を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【請求項 4】 金属支持体上に、皮膜量 0.001 以上 10 mg/m²以下の断熱層、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【請求項 5】 上記断熱層が支持体と感光層との間に設けられていることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の画像形成材料。

【請求項 6】 上記断熱層が現像液可溶な樹脂を有してなることを特徴とする請求項 3 乃至 5 の何れか 1 項記載の画像形成材料。

【請求項 7】 上記金属支持体の表面の中心線平均粗さ (Ra) が 0.3 以上 0.7 μm 以下、平均粗さ (Rz) が 3.0 以上 6.0 μm 以下であり、感光層を除去した際の支持体の表面エネルギー γ (H: 水素結合能力) が、下記式で 15 以上 50 dyn/cm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項記載の画像形成材料。

$$\gamma(H) \text{ dyn/cm} = [(1.159 + 2.159 \times \cos(\text{接触角: H}_2\text{O}) - \cos(\text{接触角: CH}_2\text{I}_2))] / 0.379^2$$

(接触角は H₂O: 1.7 μl, CH₂I₂: 1.3 μl を滴下し 30 秒後に測定)

【請求項 8】 上記金属支持体がアルミニウム板であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項記載の画像形成材料。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項記載の画像形成材料の感光層を有する表面を活性光線を照射して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オフセット印刷マスターとして使用可能なポジ型、或いはネガ型の画像形成材料に関し、更に詳しくは、近赤外～赤外線に領域を

有する半導体レーザー等を用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版できるダイレクト製版用の平版印刷板として用いられる画像形成材料に関する。又、前記画像形成材料に画像を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、活性光の照射によって可溶化するポジ型の感光層として、酸発生剤と酸分解性化合物とを含有する感光層を有する画像形成材料が知られている。即ち、米国特許第 3,779,778 号明細書には、酸発生剤と酸で分解する特定の基を有する水不溶性化合物とを含有する感光性組成物が、特開昭 53-133429 号には、酸発生剤と主鎖にアセタール又はケタール基を有する化合物とを含有する感光性組成物が、又特開昭 60-37549 号には、酸発生剤とシリルエーテル基を有する化合物とを含有する組成物が開示されている。これらはいずれも紫外線に感度を有し、紫外線による露光によってアルカリ可溶化して非画像部を形成し、又未露光部は画像部を形成するというものである。一般的には、マスクフィルム等を介してハロゲンランプ、高圧水銀灯などから照射紫外線により画像露光を行っており、アルゴンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザーなどの短波長レーザーによる露光も可能であるが、装置が高価で大きいため使用の際は煩わしい場合もあり、又感光材料の感度の点でも十分満足のいくものばかりではなかった。

【0003】 感光層の感度向上を図るために本発明者らは粘度の異なる混合溶剤を添加したポジ型感光材料 (特願平 7-152623 号) 或いは感光体に対する良溶剤 / 貧溶剤からなる混合溶剤を添加したポジ型感光材料 (特願平 7-158580 号) を提案したが、紫外線による画像露光では依然として上記したようなハード面での問題が残し、安価で簡易な方法が望まれていた。

【0004】 一方、安価でコンパクトな半導体レーザーのような赤外線画像露光が可能な技術として、酸発生剤、レゾール樹脂、ノボラック樹脂及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有する画像形成材料を画像露光の後、現像処理前に加熱処理を施すことによりネガ型の画像を形成する方法が米国特許第 5,340,699 号明細書に開示され、又上記加熱処理を施さない場合はポジ型の画像形成材料として使用される技術が開示されている。又特開昭 53-133429 号には、酸発生剤、酸で分解する化合物及び青色染料 (クリスタルバイオレット) とを含有する感光層を有する画像形成材料について開示されている。しかしながらこれらの技術は、レーザー光が支持体表面の反射により散漫になりやすく本来の画像を呈しない即ちドットゲインの変動が大きく、良好な画像を得ることが困難である。特に支持体としてアルミニウム等の金属板を使用した平版印刷板に半導体レーザーで露光した場合、レーザーが反射して熱エネルギーが散

乱してドットゲインが低下し、優れた感度を得られず画像形成に大幅な負荷を生じさせるという問題を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は近赤外～赤外線領域による露光で画像形成が可能で、特に該領域に発光領域を有するレーザーを用いて記録することによりコンピュータ等のデジタルデータから直接製版が可能で、該領域に対する感度が高く、かつドット変動抑制性を有するポジ型或いはネガ型の直接製版用画像形成材料を提供することである。又該レーザーを用い画像形成材料に画像を形成する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0007】〈1〉皮膜量 10 以上 60 mg/dm² 以下の陽極酸化皮膜を有する金属支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により架橋する基を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【0008】〈2〉皮膜量 10 以上 60 mg/dm² 以下の陽極酸化皮膜を有する金属支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【0009】〈3〉金属支持体上に、皮膜量 0.001 以上 10 mg/m² 以下の断熱層、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により架橋する基を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【0010】〈4〉金属支持体上に、皮膜量 0.001 以上 10 mg/m² 以下の断熱層、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなることを特徴とする画像形成材料。

【0011】好ましい態様として、上記断熱層が支持体と感光層との間に設けられていること、上記断熱層が現像液可溶な樹脂を有してなること、上記金属支持体の表面の中心線平均粗さ (Ra) が 0.3 以上 0.7 μm 以下、平均粗さ (Rz) が 3.0 以上 6.0 μm 以下であり、感光層を除去した際の支持体の表面エネルギー γ (H: 水素結合力) が、下記式で 15 以上 50 dyne/cm 以下であること

$$\gamma(H) \text{ dyne/cm} = [(1.159 + 2.159 \times \cos(\text{接触角: H}_2\text{O}) - \cos(\text{接触角: CH}_2\text{I}_2))] / 0.379^2$$

(接触角は H₂O: 1.7 μl, CH₂I₂: 1.3 μl を滴下し 30 秒後に測定)、上記金属支持体がアルミニウム板であること、が挙げられる。

【0012】〈5〉上記の画像形成材料の感光層を有する表面を活性光線を照射して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0013】即ち本発明者らは、近赤外～赤外線に発光領域を有する半導体レーザー等を用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版が可能であり、該領域に対する感度が高く、かつドット変動抑制性に優れたヒートモード書き込み型ダイレクト製版用画像形成材料を得べく鋭意検討した結果、レーザー露光を効率良く行うためには金属支持体表面を断熱するのが効果的であるとの知見に基づき、本発明に至ったものであり、該支持体表面に特定皮膜量の断熱層或いは特定皮膜量の陽極酸化皮膜を設けることにより達成したものであり、その結果本発明の目的を達成しえる性能を有するというものである。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明は画像形成材料及び該画像形成材料に画像を形成する方法をその要旨とするものであり、以下、順に説明する。

【0016】〔1〕画像形成材料

本発明の画像形成材料はその形態により 2 つに大別でき、第 1 の態様として、皮膜量 10 以上 60 mg/dm² 以下の陽極酸化皮膜を有する金属支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有してなるもの (ポジ型) が、又ネガ型として、上記の形態において酸により分解し得る結合部を有する化合物の代替に、酸により架橋する基を有する化合物を用いるものである。

【0017】第 2 の態様として金属支持体上に、皮膜量 0.001 以上 10 mg/m² 以下の断熱層と、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外線吸収剤を含有する感光層とを有してなることを特徴とし (ポジ型)、ネガ型として、上記の形態において酸により分解し得る結合部を有する化合物の代替に、酸により架橋する基を有する化合物を用いるものである。

【0018】本発明は高感度かつドット変動抑制性に優れた効果を奏するために支持体表面に特徴を持たせたものであり、以下支持体について説明する。

【0019】〈支持体及び断熱層、陽極酸化皮膜〉本発明に用いられる金属支持体としては、アルミニウム、亜鉛、鋼、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板等が挙げられる。特にアルミニウム支持体は好ましく、純アルミニウム及びアルミニウム合金よりなる支持体が挙げられ、該合金としては種々のものが使用でき例えば、ケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル等が挙げられる。

【0020】これらのうち本発明に用いられる支持体に

は、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理等が施されているアルミニウム板を用いることが好ましい。これらの処理は公知の方法を適用できる。

【0021】アルミニウム支持体は、粗面化に先立ってアルミニウム表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる処理、ケシロンとトリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン処理等が挙げられる。又苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。

【0022】感光層との密着性を良好にし、かつ保水性を改善するために行われる砂目立て処理の方法としては、例えば機械的粗面化方法、電気化学的粗面化方法が挙げられる。

【0023】機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独或いは組合わせて用いることができる。又電気化学的粗面化方法は、塩酸、硝酸等を含む電解液中で交流或いは直流により支持体を電解処理する方法等がある。このうち何れか1つ、もしくは2つ以上の方法を併用することにより、支持体を砂目立てすることができる。詳しくは、例えば塩酸、硝酸等及びその混合液、更にこれらに硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸マンガン、塩化マンガン、硝酸鉄、塩化鉄等の塩類を添加してもよく、又塩化ナトリウムや硝酸ナトリウム等の中性塩水溶液を電解液として電解処理する方法等がある。硝酸主体の電解液は、硝酸を2～40g/l含有する水溶液であり、硝酸のアルミニウムに塩を含んでも良い。又無機酸、カルボン酸、アミン、ケトン、アルデヒド或いはこれらの複合構造を有する化合物などの添加剤を電解液に添加しても良い。本発明においては、機械的粗面化によりマクロ形状の砂目を形成したアルミニウム表面を化学的に処理し、引き続き電気化学的粗面化によりミクロ形状の砂目を形成することによって安定な条件で平均粗さ(R_z)が大きくて均一な砂目を有し、しかも使用電力や電気化学的粗面化の際に生じるアルミニウムイオンの量を減少させることができる。しかし上記のように機械的に砂目立てされたアルミニウム板の表面には砂目立ての際に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等がそのまま存在し、引き続き電気化学的粗面化を行うと、粗面化が不均一となり、又そのアルミニウム板の表面に多くの不溶解残渣を発生させることになる。そのため電気化学的に砂目立てされたアルミニウム板の平滑化、均一化を目的としてアルミニウム板の表面に酸又はアルカリの水溶液による化学的処理を行うこと

が必要である。上記酸又はアルカリ水溶液の具体例としては、例えば弗酸、弗化ジルコン酸、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等の酸及び水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ水酸液が挙げられる。これらの酸又はアルカリ水溶液はそれぞれ一種又は二種以上を混合して使用することができる。化学的処理はこれらの酸又はアルカリの0.05～40重量%水溶液を用い、40～100℃の液温において5～300秒処理するのが一般的である。このようにして得られた支持体表面には、スマットが生成しているのでこのスマットを除去するために適宜水洗或いはアルカリエッチング等の処理を行うことが一般的に好ましい。このような処理としては特公昭48-28123号に記載されているアルカリエッチング法や特開昭53-12739号に記載されているデスマット法等の処理方法が挙げられる。

【0024】電解粗面化において印加される電圧は1～50ボルトが好ましく、2～30ボルトが更に好ましい。電流密度は10～150A/dm²が好ましく、20～100A/dm²が更に好ましい。電気量は100～20000C/dm²、好ましくは100～10000C/dm²、より好ましくは200～5000C/dm²である。温度は10～50℃が好ましく、15～45℃が更に好ましい。塩酸又は硝酸濃度は、0.01～5重量%が好ましい。

【0025】(態様1)表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類により適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%の溶液、液温は1～70℃、電流密度1～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲にあれば適当である。特に好ましい硫酸法は通常直流で処理が行われるが、交流を用いることも可能である。硫酸の濃度は5～30%で使用され、20～60℃の温度範囲で5～250秒間電解処理される。この電解液には、アルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。

【0026】更にこのときの電流密度は1～20A/dm²が好ましい。その他、米国特許第1,412,768号に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号に記載されているリン酸を用いて電解する方法がある。本発明の態様2では、形成された陽極酸化皮膜量は10～60mg/dm²を有するものであるが、好ましくは10～50mg/dm²、特に好ましくは20～50mg/dm²である。該皮膜量が10mg/dm²未満であると露光の際

のレーザーの画像書き込み効率が非常に悪く、本発明の効果を容易に奏し難く、又逆に60mg/dm²を越えると断熱効果は高いが印刷時に汚れやすくなり、画像形成に支障を来す。陽極酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板をリン酸クロム酸浴液(リン酸85%液:35ml、酸化クロム(IV):20gを1lの水に溶解して作製)に浸漬し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定から求められる。

【0027】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

【0028】支持体には、特に限定はされないが水洗処理等を施しても良い。特に好ましくは支持体を80~95℃程度の熱水又はアルカリ水溶液中に浸漬処理することが挙げられる。次いで亜硝酸塩溶液で処理され、陽極酸化層が封孔される。亜硝酸塩の例としては、周期律表のIa, IIa, IIb, IIIb, IVa, IVb, VIa, VIIa, VIII族の亜硝酸塩又はアンモニウム塩、即ち亜硝酸アンモニウムが挙げられ、その金属塩としては例えば、LiO₂, NaNO₂, KNO₂, Mg(NO₂)₂, Ca(NO₂)₂, Zn(NO₂)₂, Al(NO₂)₃, Zr(NO₂)₄, Sn(NO₂)₃, Cr(NO₂)₃, Co(NO₂)₂, Mn(NO₂)₂, Ni(NO₂)₂等が好ましく、特にアルカリ金属亜硝酸塩が好ましい。亜硝酸塩は2種以上併用することもできる。亜硝酸塩処理方法としては水溶液に浸漬する方法又は水溶液を支持体に塗布する方法が挙げられるが、水溶液に浸漬する方法がより好ましい。処理条件は、支持体の状態及びアルカリ金属の種類により異なるので一義的には決定できないが、例えば、亜硝酸ナトリウムを用いた場合には、濃度は一般的には0.001~10重量%、より好ましくは0.01~2重量%、浴温度は一般的には室温から約100℃前後、より好ましくは10~180秒のそれぞれの範囲から選択すれば良い。亜硝酸水溶液のpHは8.0~11.0に調整されていることが好ましく、8.5~9.5に調整されていることが特に好ましい。亜硝酸水溶液のpHを上記の如く調整するには例えば、アルカリ緩衝液等を用いる方法が挙げられる。アルカリ緩衝液としては限定されないが、例えば炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムの混合溶液、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合溶液、塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液、塩酸と炭酸ナトリウムの混合溶液、四ホウ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液等を好適に用いることができる。又上記アルカリ緩衝液はナトリウム以外のアルカリ金属塩、例えばカリウム塩等も用いることができる。該亜硝酸塩処理の効果を高めるために、該処理液中に超音波をかけてもよい。又必要に応じて添加剤を

加えることもでき、例えば、界面活性剤である。

【0029】(態様2)本発明の第2の態様として挙げた金属支持体表面に断熱層を設けたタイプについて説明する。断熱層は、金属支持体表面に直接設けても或いは陽極酸化皮膜を設けた金属支持体表面に設けてもよい。

【0030】断熱層、即ち断熱性下塗層は耐熱性かつ水溶性(親水性)の樹脂(高分子)を有することが好ましく、特に後述する現像液に可溶なものが更に好ましい。具体的には、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン等のアクリル酸共重合体; ポリエチレンイミン、ジアクリルジメチルアルミニウムクロライド、ポリビニルイミダゾリン、ポリアルキルアミノエチルアクリレート等のマレイン共重合体; 又ポリエチレングリコールポリオキシエチレン、ポイプロピレングリコール、エチレンジアミン、ヘキサエチレンジアミン、ポリウレタン樹脂、ポリヒドロキシメチル尿素、ポリヒドロキシメチルメラミン樹脂、更に可溶性デンプン、CMC(カルボキシメチルセルロース)、ヒドロキシエチルセルロース、グアーガム、トラガカントゴム、キサンタンガム、アルギン酸ソーダ、ゼラチン等の水溶性高分子が挙げられる。

【0031】これらは水溶液として支持体に塗布し断熱層を形成するが、上記水溶性高分子を10重量%以下、好ましくは0.001~1重量%を含有するのがよく、又pH値9以下、好ましくは4~9であり、温度30℃以上、好ましくは50~95℃の条件下で上記の条件を備えていることがよい。

【0032】本発明における断熱層を形成する構成成分として、更に特開昭60-149491号、同63-165183号に記載のアミノ酸及びその塩、特開昭60-232998号に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号に記載のリン酸塩、特開昭59-101651号に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を挙げることができる。又、金属支持体がアルミニウム板である場合、陽極酸化処理後に米国特許第3,181,461号に記載されているアルカリ金属シリケートで処理を行い、断熱層とすることも可能である。又断熱層の別の形態として、陽極酸化処理後に1つ以上のアミノ基と、カルボキシル基、スルホ基及びホスホン基から選ばれた1つ以上の基を有する化合物又はその塩を用いて支持体表面を処理することもでき、該化合物の具体例としては、グリシン、アラニン、バリン、セリン、スレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルキニン、リジン、トリプトファン、パラヒドロキシフェニルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、アントラニル酸等のアミノ酸; 1-アミノメチルホスホン酸、2-アミノメチルホスホン酸、2-アミノプロピルホスホン酸、4-アミノフェニルホスホン酸、1-アミノエタン-1,1-ジオホスホン酸、1

ーアミノー１－フェニルメタンー１、１－ジホスホン酸、１－ジメチルアミノブタンー１、１－ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のホスホン酸或いはホスホン酸基をホスフィン酸基に変えたホスフィン酸等の化合物又は塩酸、硫酸、硝酸、スルホン酸（メタンスルホン酸等）、蟻酸、アルカリ金属、アンモニア、低級アルカノールアミン（トリエタノールアミン等）、低級アルキルアミン（トリエチルアミン）等の塩が挙げられる。

【００３３】本発明においては、上記金属支持体の表面の中心線平均粗さ（ R_a ）が 0.3 以上 $0.7 \mu m$ 以下であり、又平均粗さ（ R_z ）が 3.0 以上 $6.0 \mu m$ 以下であることが好ましい。 R_a が $0.3 \mu m$ 未満では断熱層及び感光層との密着不良を起こし、又 $0.7 \mu m$ を越えると逆に密着性は改善するものの、表面エネルギー γ が低下する傾向にある。又、 R_z が $3.0 \mu m$ 未満では表面エネルギー γ は向上するが、密着性が不十分であり、 $6.0 \mu m$ を越えると表面エネルギー γ が低下し、非画線部の汚れが目立ち画像形成し支障を来す。

【００３４】又、上記金属支持体の感光層を除去した際の支持体の表面エネルギー γ （ H ：水素結合力）が、下記式で 15 以上 50 dyn/cm 以下であることが好ましい。

$$\gamma(H) \text{ dyn/cm} = \left[(1.159 + 2.159 \times \cos(\text{接触角: } H_2O)) - \cos(\text{接触角: } CH_2I_2) \right] / 0.379^2$$

（接触角は H_2O ： $1.7 \mu l$ 、 CH_2I_2 ： $1.3 \mu l$ を滴下し 30 秒後に測定）

本発明に用いられる金属支持体（特にアルミニウム板）は、画像形成の際その表面が水を受容して油性インキを反撥する領域（非画線部）を担うように使用されるため、親水性、保水性が優れていること、又感光層との接着性が優れているという相反する性能が要求される。非画線部の保水性が高いと調子再現性、シャド一部の汚れ難さ等の印刷性能が向上するといわれ、従来も関連の有る物性値の測定が行われているが、非画線部を水で濡らし、続いて乾燥させる際のばらつきが大きく、十分な測定制度が得られないという問題があった。特開平 $6-247070$ 号ではシリコンゴムローラーで水を絞る操作を行っているが、絞る速度、ローラー、測定箇所による変動が大きく、十分な再現性が得られなかった。そこで再現性良く水を保持させる方法について検討した結果、金属支持体を水に浸漬後、水面に垂直にして 2 cm/min の一定速度で引き上げることにより、金属支持体表面の水の保持量を制度よく測定できることを見出した。更に現像後の種々の金属支持体非画線部について、低速引き上げによる水の保持量と表面エネルギー γ （ H ）とを測定し、印刷性能との比較を行った結果、金属支持体非画線部の水の保持量が $2.0 \sim 6.0 \text{ ml/m}^2$ 、上記の式で得られた表面エネルギー γ （ H ）が 15 以上 50

0 dyn/cm 以下の範囲であると、調子再現性、特にドットゲインに優れ、又保持量が $3.0 \sim 5.0 \text{ ml/m}^2$ の範囲で特に優れていることを見出した。水の保持量がこれより低いと調子再現性が劣るとともに非画線部の汚れが発生しやすくなる。又この範囲よりも高いと、一旦インキが付着した後の回復性、いわゆる汚れ回復等の印刷性能が劣る。又表面エネルギー γ （ H ）が 50 dyn/cm より高いと調子再現性が劣る傾向にある。以上のように、本発明の好ましい態様は、金属支持体非画線部の湿し水の保持量、とりわけ親水性（表面エネルギー γ ）を制御することであり、それにより調子再現性、特にドットゲインが改善されるという効果を奏する。

【００３６】〈感光層〉

（活性光線の照射により酸を発生し得る化合物）本発明に用いられる活性光線の照射により酸を発生し得る化合物（以下「光酸発生剤」という）としては、各種の公知化合物及び混合物が挙げられる。例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムの BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属／有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する活性光線感光性成分であり、本発明における光酸発生剤として使用することができる。原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物はハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、本発明における光酸発生剤として使用することができる。

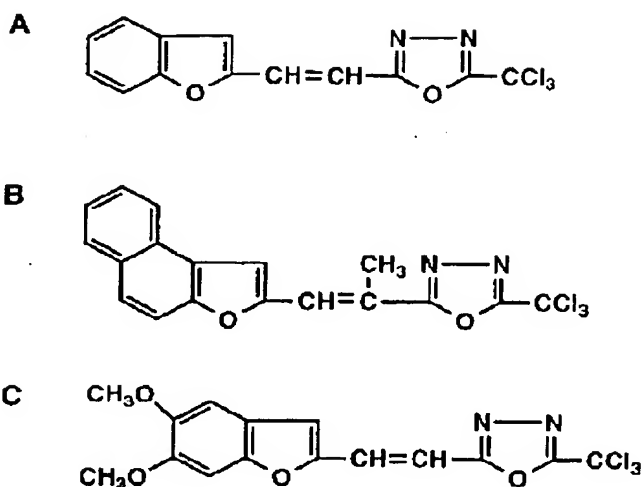
【００３７】前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例としては米国特許第 $3,515,552$ 号、同第 $3,536,489$ 号及び同第 $3,779,778$ 号及び西ドイツ国特許公開公報第 $2,243,621$ 号に記載されているものが挙げられ、又例えば西ドイツ国特許公開公報第 $2,610,842$ 号に記載の光分解により酸を発生させる化合物も使用することができる。又、特開昭 $50-36209$ 号に記載されている α -ナフトキノンジアドー４-スルホン酸ハロゲン化物を用いることができる。

【００３８】本発明において、赤外線露光による画像形成過程での感度、及び画像形成材料として用いた際の保存性等の面から有機ハロゲン化合物が好ましい。該有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン置換アルキル基を有するトリアジン類及びハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類が好ましく、ハロゲン置換アルキル基を有する s -トリアジン類が特に好ましい。ハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類の具体例としては、特開昭 $54-74728$ 号、特開昭 $55-24113$ 号、特開昭 $55-77742$ 号、特開昭 $60-3626$ 号及び特開昭 $60-138539$ 号に記載の 2 -ハロメチルー $1,3,4$ -オキサジアゾール系化合物が挙げられる。 2 -ハロメチルー $1,3,4$ -オキサジア

ゾール系光酸発生剤の好ましい化合物例を下記に挙げる。

*【0039】

*【化1】



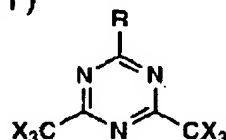
【0040】上記ハロゲン置換アルキル基を有する s-トリアジン類としては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0041】

20

【化2】

一般式(1)

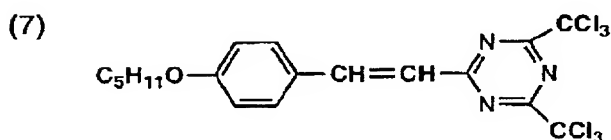
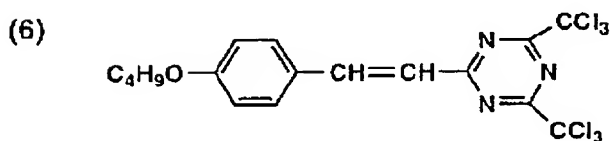
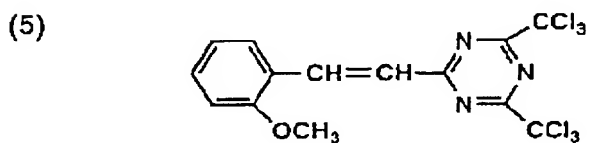
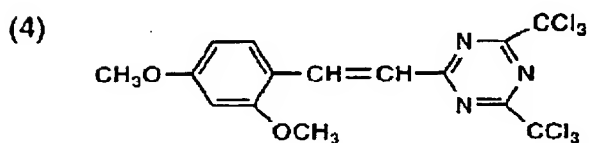
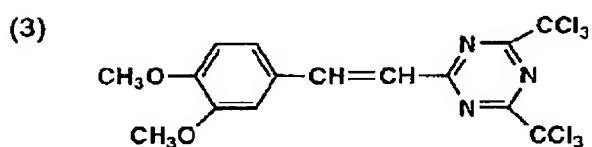
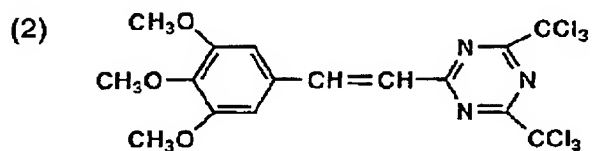
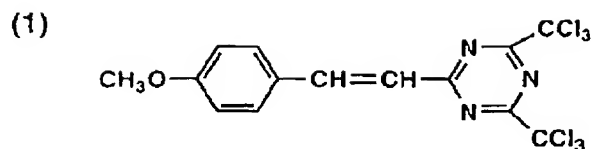


【0042】一般式(1)において、Rはアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基で置換されていてもよいフェニルビニレン基又はアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)若しくはその置換体を表し、X₃はハロゲン原子を表す。一般式(1)で表される s-トリアジン系光酸発生剤の化合物例を次に示す。

【0043】

【化3】

13

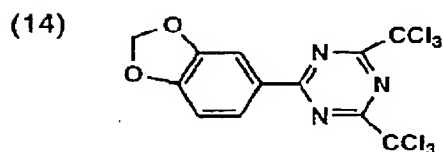
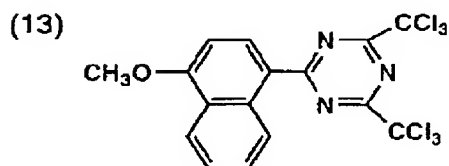
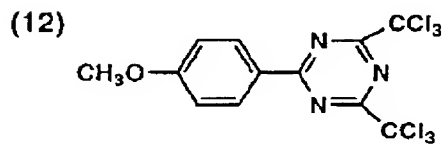
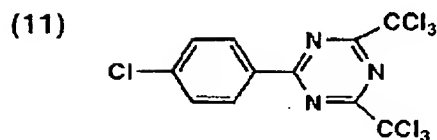
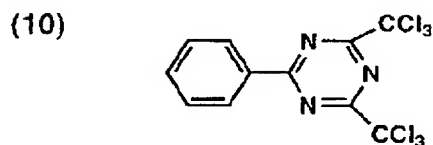
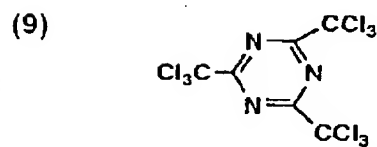
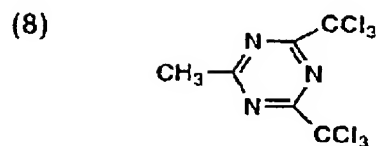


10

20

30

14



【 0 0 4 4 】

【 化 4 】

40 【 0 0 4 5 】 本発明において光酸発生剤の含有量は、その化学的性質及び感光層或いは感光層に含まれる化合物の物性によって広範囲に変えることができるが、感光層の固形分の全重量に対して約 0. 1 ～ 約 2 0 重量%の範囲が適当であり、好ましくは 0. 2 ～ 1 0 重量%の範囲である。

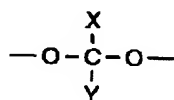
【 0 0 4 6 】 (酸により分解し得る結合部を有する化合物) 本発明に用いられる酸により分解し得る結合部を有する化合物 (以下「酸分解化合物」という) としては、具体的には、特開昭 4 8 - 8 9 0 0 3 号、同 5 1 - 1 2 50 0 7 1 4 号、同 5 3 - 1 3 3 4 2 9 号、同 5 5 - 1 2 9

95号、同55-126236号、同56-17345号に記載されているC-O-C結合を有する化合物、特開昭60-37549号、同60-121446号に記載されているSi-O-C結合を有する化合物、特開昭60-3625号、同60-10247号各公報に記載されているその他の酸分解化合物が挙げられ、更に特願昭61-16687号に記載されているSi-N結合を有する化合物、特願昭61-94603号に記載されている炭酸エステル、特願昭60-251744号に記載されているオルト炭酸エステル、特願昭61-125473号に記載されているオルトチタン酸エステル、特願昭61-125474号に記載されているオルトケイ酸エステル、特願昭61-155481号に記載されているアセタール及びケタール、特願昭61-87769号に記載されているC-S結合を有する化合物などが挙げられる。

【0047】上記のうち前記特開昭53-133429号、同56-17345号、同60-121446号、同60-37549号及び特願昭60-251744号、同61-155481号に記載されているC-O-C結合を有する化合物、Si-O-C結合を有する化合物、オルト炭酸エステル、アセタール類、ケタール類及びシリルエーテル類が好ましい。それらの中でも特開昭53-133429号に記載された主鎖中に繰り返しアセタール又はケタール部分を有し、現像液中でのその溶解度が酸の作用によって上昇する有機重合化合物及び特開昭63-10153号に記載の下記構造単位

【0048】

【化5】



30

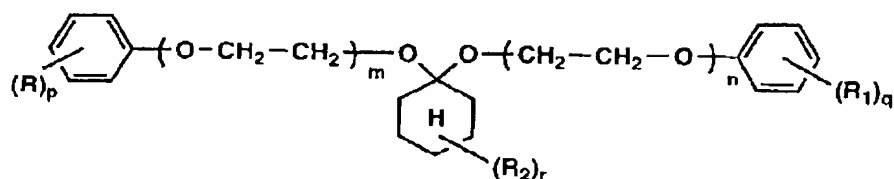
(ここで、Xは $-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ 又は $-\text{H}$ を表し、

Yは $-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ を表す。更にX及びYはそれぞれ

同一でも異なってもよい。)

*

一般式(2)



【0054】式中、R、R₁及びR₂は各々水素原子、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のアルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基又はヒドロキシ基を表し、p、q及びrは各々1~3の整数を表し、m

50

*【0049】を有し、酸により分解し得る化合物が特に好ましい。

【0050】本発明に用いられる酸分解化合物の具体例としては前記各公知例に記載された化合物を挙げることができる。又、該化合物の合成方法も前記各公知例に記載されている。

【0051】本発明において、酸分解化合物として、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 基(nは2~5の整数を表す)を有する化合物が感度及び現像性のバランスの点から好ましい。又、該化合物のうちエチレンオキシ基の連鎖数nが3又は4の化合物が特に好ましい。上記 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 基を有する化合物の具体例としてはジメトキシシクロヘキサン、ベンズアルデヒド及びそれらの置換誘導体と、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びペンタエチレングリコールの何れかとの縮合生成物が挙げられる。

【0052】又、本発明において、酸分解化合物として、下記一般式(2)で表される化合物が感度及び現像性の点から好ましい。

【0053】

【化6】

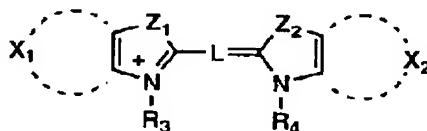
及びnは各々1~5の整数を表す。R、R₁及びR₂が表すアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、ア

ルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペントキシ基等が挙げられ、スルホ基及びカルボキシル基はその塩を包含する。一般式(2)で表される化合物のうち、m及びnが1又は2である化合物が特に好ましい。一般式(2)で表される化合物は公知の方法で合成することができる。

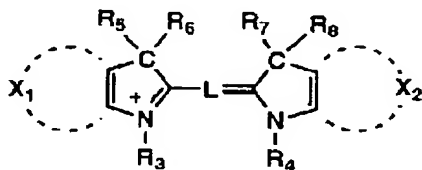
【0055】本発明において、酸分解化合物の含有量は、感光層を形成する組成物の全固形分に対し、5～70重量%が好ましく、特に好ましくは10～50重量%である。酸分解化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0056】(酸により架橋する基を有する化合物) 本発明において、酸により架橋する基を有する化合物としては、酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂と架橋し得る化合物(以下、架橋剤という)、即ち架橋しアルカリに対する溶解性を低減させ得る架橋剤である。アルカリに対する溶解性を低減させ得る程度としては、アルカリ可溶性樹脂と架橋することによって該樹脂が全くのアルカリ不溶性を示す物性に変化すればよく、具体的には、画像形成材料として用いた際、露光により前記架橋剤の作用で本来アルカリ可溶性であったものが現像剤として用いるアルカリ溶液に対して不溶性を示し、支持体上に残存している状態を表す。前記架橋剤としては、メチロール基又はメチロール基の誘導体、メラミン樹脂、フラン樹脂、イソシアネート、ブロックド-イソシアネート(保護基を有すイソシアネート)などが挙げられるが、メチロール基又はアセチル化メチロール基を有している架橋*

一般式(3)



一般式(4)



【0061】式中、Z₁及びZ₂は各々硫黄原子、セレン原子又は酸素原子を表し、X₁及びX₂は各々置換基を有していてもよいベンゾ縮合環又はナフト縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、R₃及びR₄は各々置換基を表し、R₃及びR₄のどちらか一方はアニオン性解離性基を有する。R₅、R₆、R₇及びR₈は各々炭素原子数1～3のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。Lは炭素原子数5～13の共役結合の連鎖を表す。

50

*剤が望ましい。感光層固形分に対する添加量は1～80重量%、好ましくは5～60重量%である。

【0057】(赤外線吸収剤) 本発明に用いられる赤外線吸収剤としては、波長700nm以上に吸収を持つ赤外吸収色素、カーボンブラック、磁性粉等を使用することができる。特に好ましい赤外線吸収剤は700～850nmに吸収ピークを有し、ピークでのモル吸光係数εが10⁵以上の赤外吸収色素である。

【0058】上記赤外吸収色素としては、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノン系色素、チオピリリウム系色素、ジチオール金属錯体系色素、アントラキノン系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間CT色素等が挙げられる。上記赤外吸収色素としては、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。

【0059】本発明において、赤外線吸収剤として、下記一般式(3)又は(4)で表されるシアニン系色素が特に好ましい。

【0060】

【化7】

【0062】一般式(3)又は(4)で表されるシアニン系色素は、一般式(3)又は(4)がカチオンを形成し、対アニオンを有するものを包含する。この場合、対アニオンとしては、Cl⁻、Br⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、t-ブチルトリフェニルホウ素等のアルキルホウ素等が挙げられる。

【0063】一般式(3)及び(4)において、Lで表される共役結合の連鎖の炭素原子数(n)は、画像露光

の光源として赤外線を放射するレーザーが使用される場合、該レーザーの発信波長に合わせて有効な値を選択することが好ましい。例えば、発信波長 1 0 6 0 n m の Y A G レーザーを使用する場合は、 n は 9 ~ 1 3 が好ましい。又、この共役結合部分は任意の置換基を有することができ、又共役結合部分は複数の置換基により環を形成させてもよい。又、 X_1 で表される環及び X_2 で表される環には任意の置換基を有することができる。該置換基としてハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 5 のアルコキシ基、 $-SO_3M$ 及び $-COOM$ (M は水素原子又はアルカリ金属原子) から選ばれる基が好ましい。 R_3 及び R_4 は各々任意の置換基であるが、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基若しくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルコキシ基； $-(CH_2)_n-O-$ (n 及び m は各々 1 ~ 3 の整数、 k は 0 又は 1、 R は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。)； R_3 及び R_4 の一方が $-R-SO_3M$ で他方が $-R-SO_3^-$ (R は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、

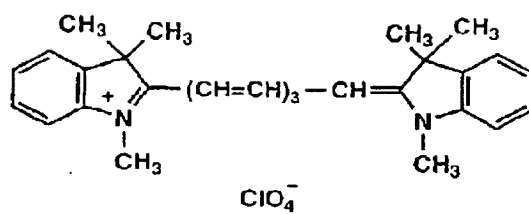
M はアルカリ金属原子を表す)；又は R_3 及び R_4 の一方が $-R-COOM$ で他方が $-R-COO^-$ (R は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、 M はアルカリ金属原子を表す。)である。 R_3 及び R_4 は、感度及び現像性の点から、 R_3 及び R_4 の一方が上記 $-R-SO_3^-$ 又は $-R-COO^-$ 、他方が上記 $-R-SO_3M$ 又は $-R-COOM$ であることが好ましい。

【0064】一般式 (3) 又は (4) で表されるシアニン系色素は、画像露光の光源として半導体レーザーを使用する場合は 7 5 0 ~ 9 0 0 n m、Y A G レーザーを使用する場合は 9 0 0 ~ 1 2 0 0 n m において吸収ピークを示し、 $\epsilon > 1 \times 10^5$ のモル吸光係数を有するものが好ましい。

【0065】本発明に好ましく用いられる赤外線吸収剤の代表的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

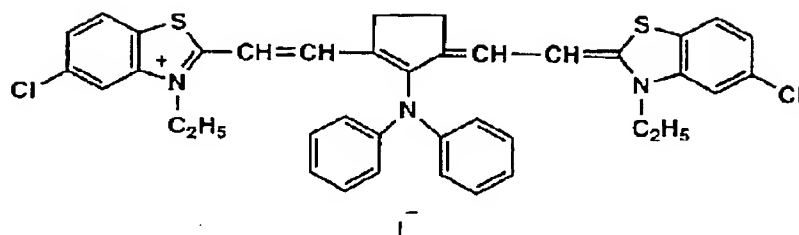
【0066】

【化 8】

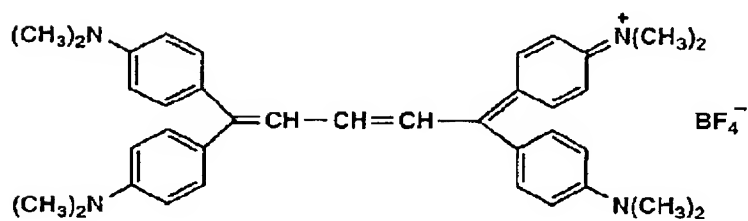
21
IR1

22

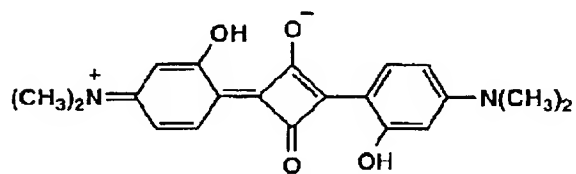
IR2



IR3



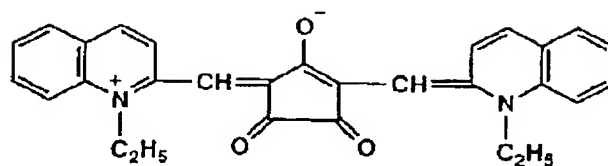
IR4



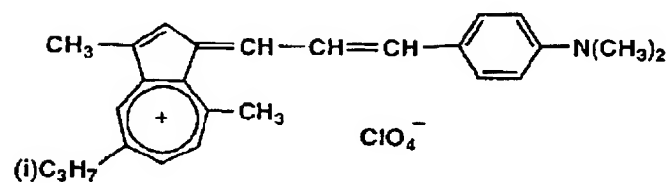
【 0 0 6 7 】

【化9】

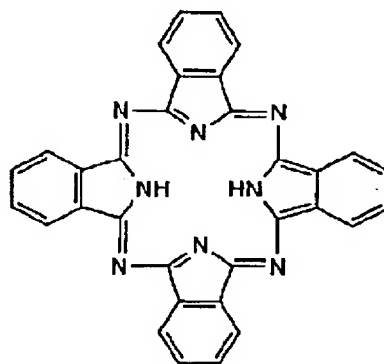
IR5



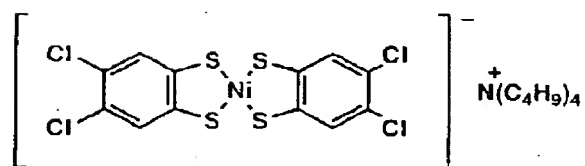
IR6



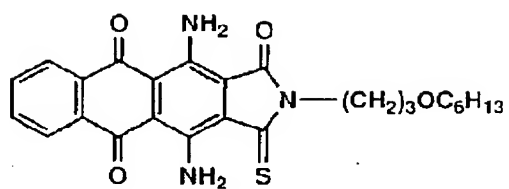
IR7



IR8

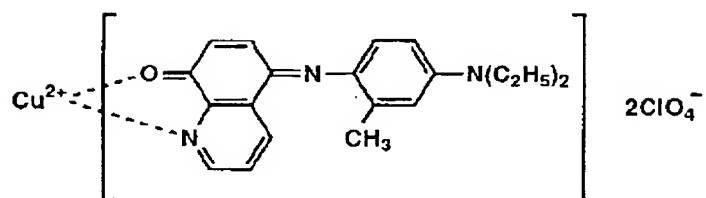


25
IR9

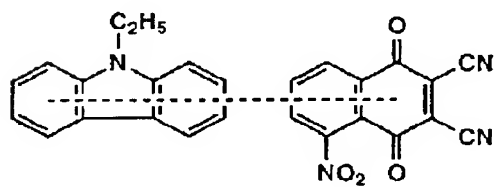


26

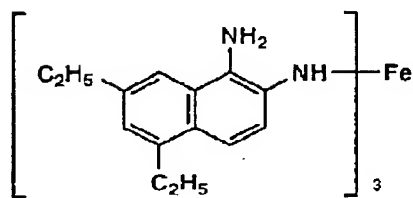
IR10



IR11

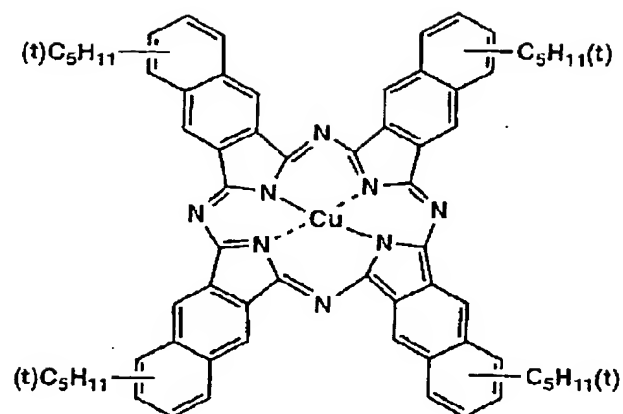


IR12



【0069】

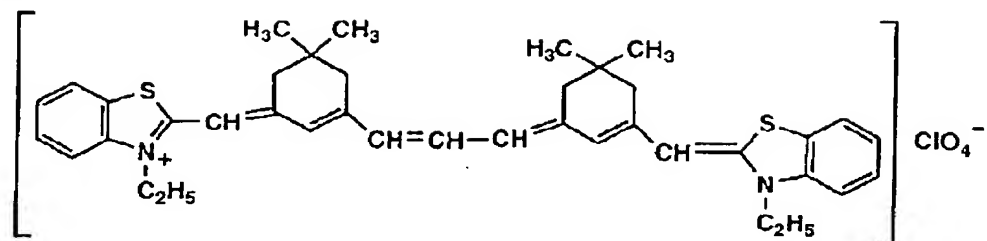
【化11】



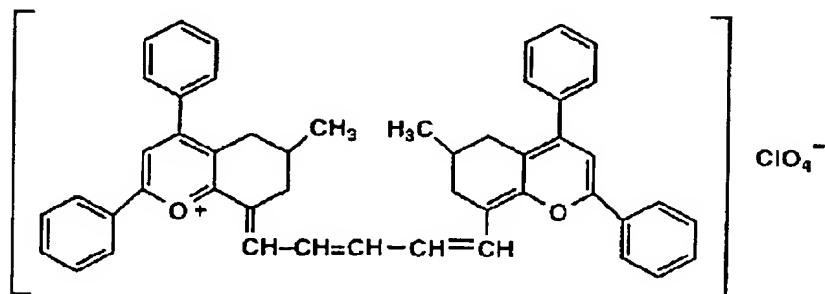
【 0 0 7 0 】

【 化 1 2 】

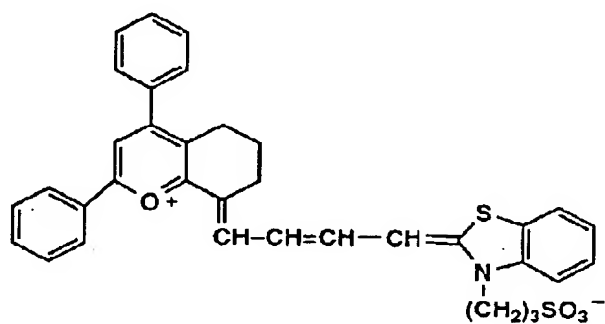
IR14



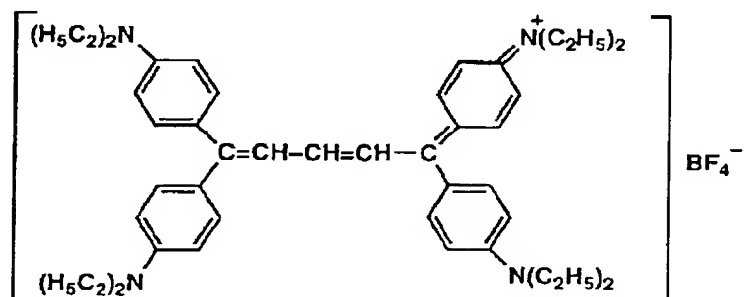
IR15



IR16



IR17



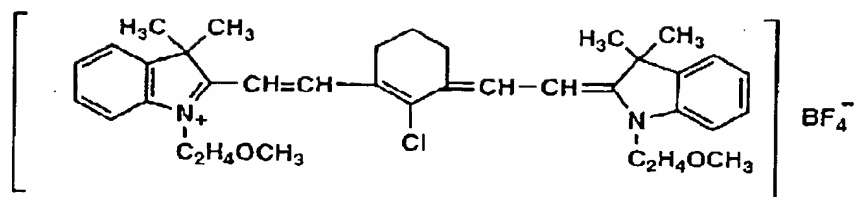
【0071】

【化13】

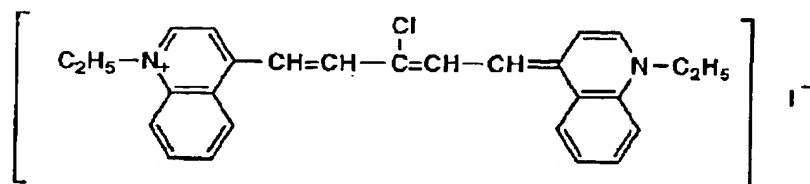
31

32

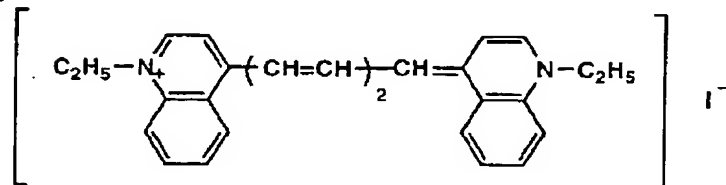
IR18



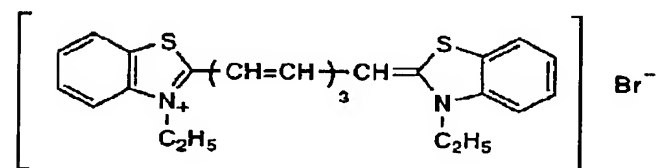
IR19



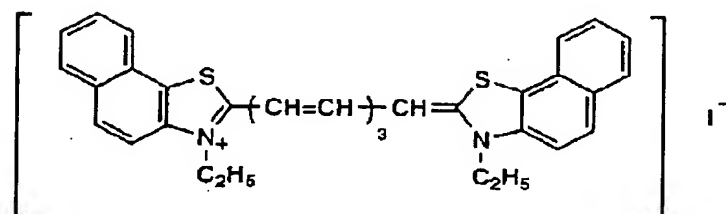
IR20



IR21



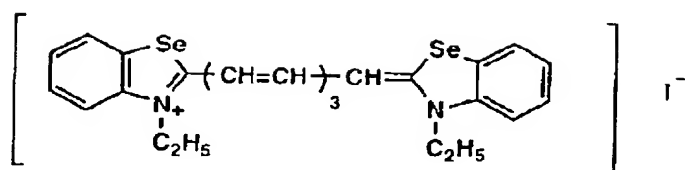
IR22



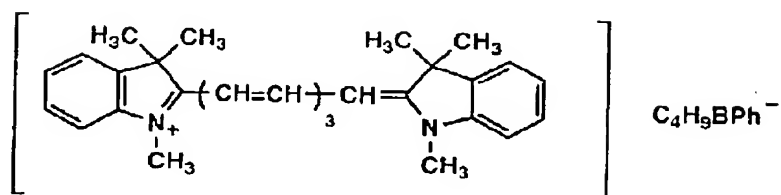
33

34

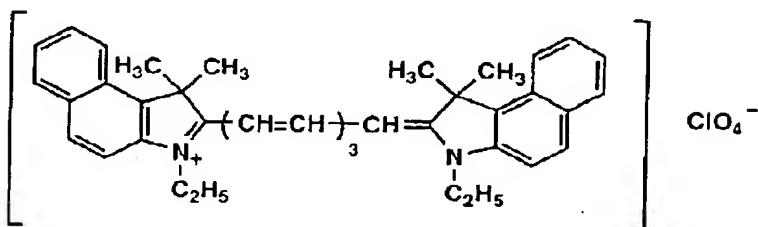
IR23



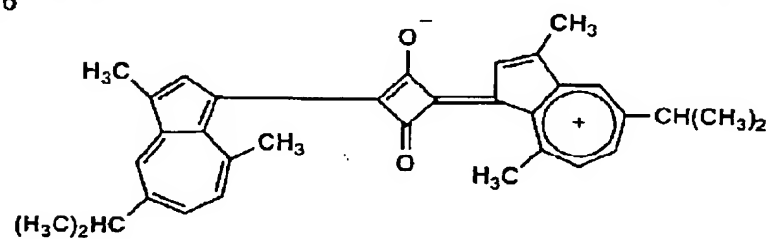
IR24



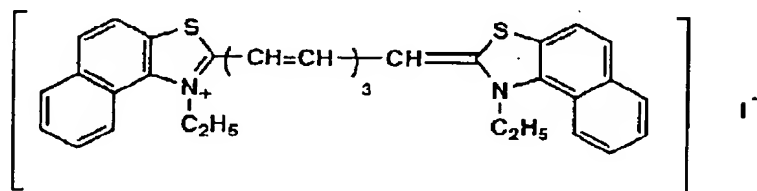
IR25



IR26



IR27



【0073】

【化15】

36

Chemical structure of a nickel(II) complex. The nickel atom is coordinated by two bidentate ligands. Each ligand consists of a central five-membered ring with a nitrogen atom at one vertex and a phenyl group at the other. The nickel atom is coordinated to the two nitrogen atoms and the two phenyl groups. The ligands are substituted with dimethylamino groups ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) on the phenyl rings.

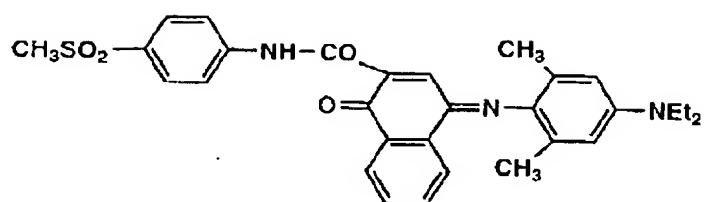
$$\left[\text{Quinolinium}^+ - (\text{CH}=\text{CH})_3 - \text{CH} = \text{N} - \text{Quinoline} \right]^+$$
CN(C)c1ccc(cc1)N=C2C(=C(C#N)C#N)C(=C(C#N)C#N)c3ccccc23CN(C)c1ccc(cc1)/C=N/C2=CC=CC=C3C(=C2)C(=C(C#N)C#N)C=C3

【化 1 6】

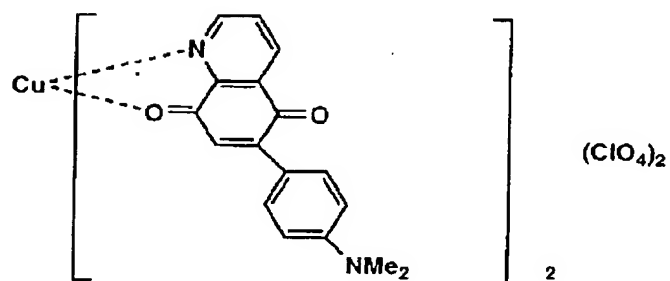
37

38

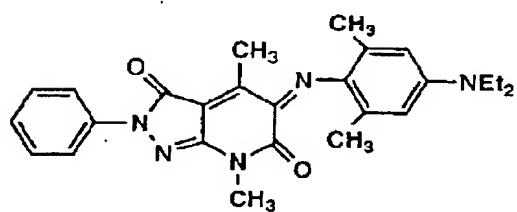
IR32



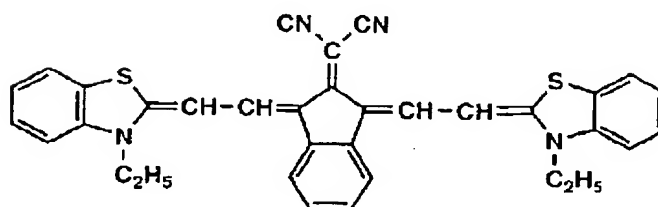
IR33



IR34



IR35



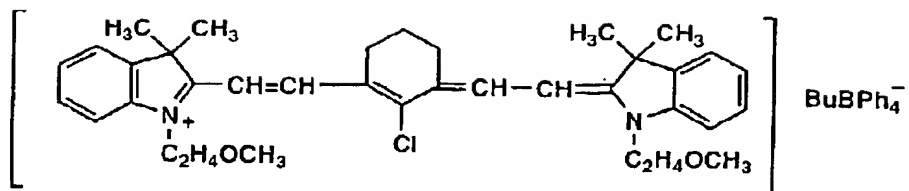
【0075】

【化17】

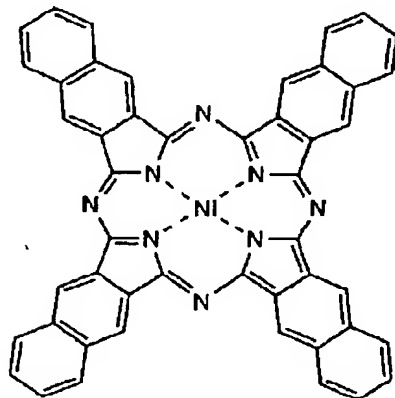
39

40

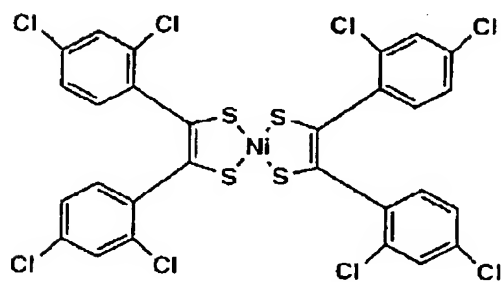
IR36



IR37



IR38



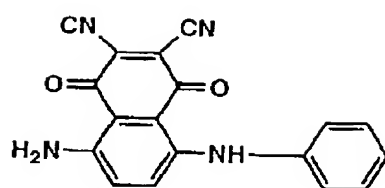
【 0 0 7 6 】

【 化 1 8 】

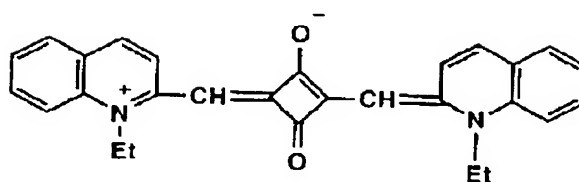
41

42

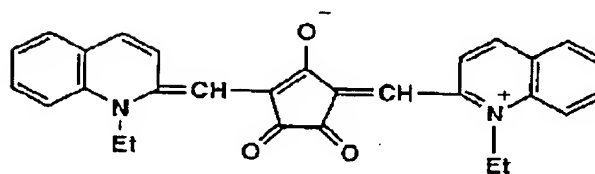
IR39



IR40



IR41



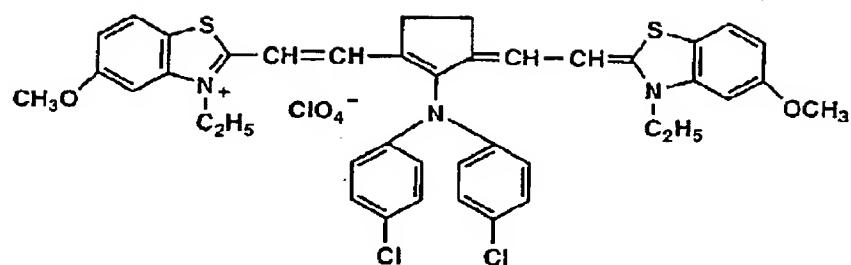
【 0 0 7 7 】

【 化 1 9 】

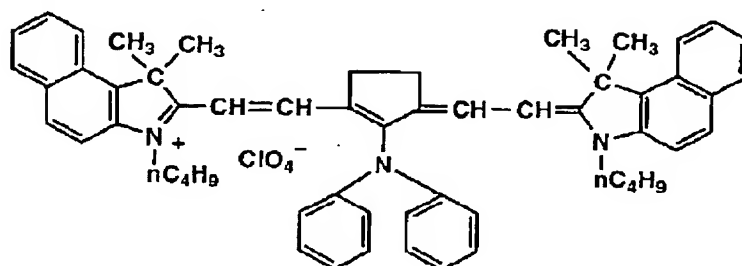
43

44

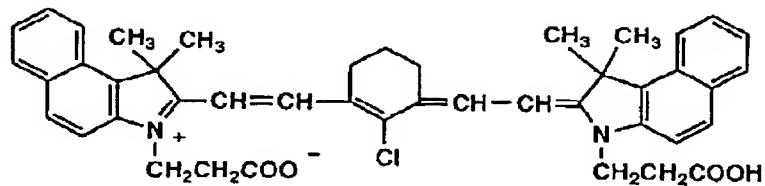
IR42



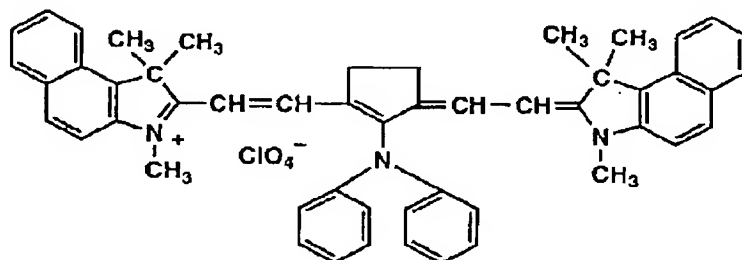
IR43



IR44



IR45



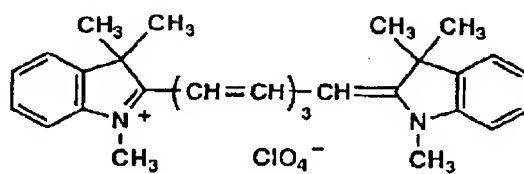
【0078】

【化20】

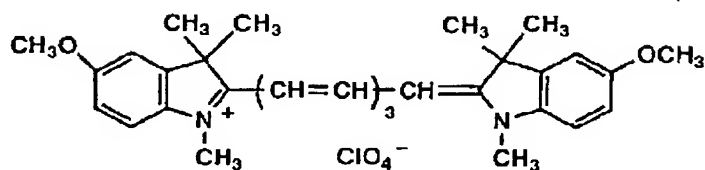
45

46

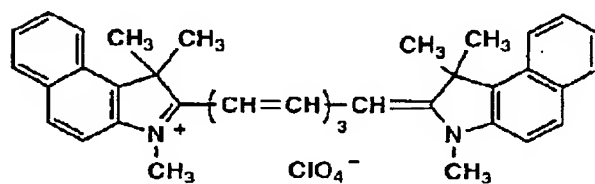
IR46



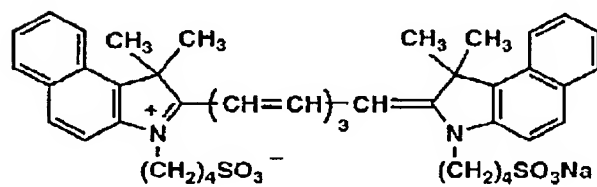
IR47



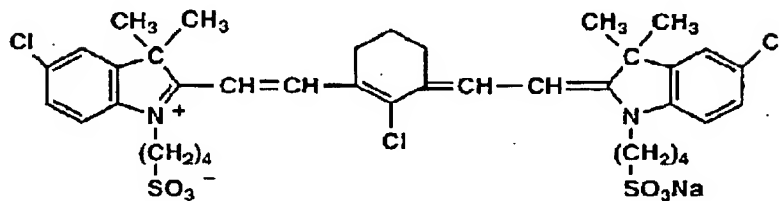
IR48



IR49



IR50



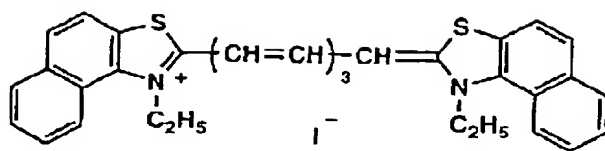
【 0 0 7 9 】

【 化 2 1 】

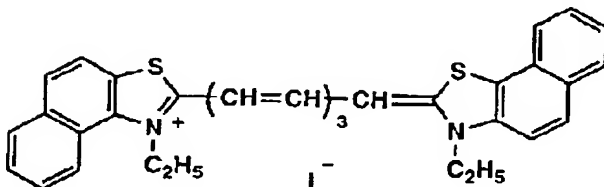
47

48

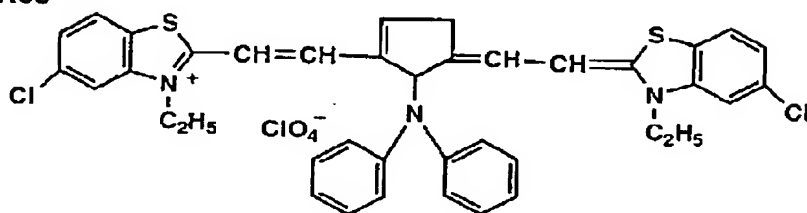
IR51



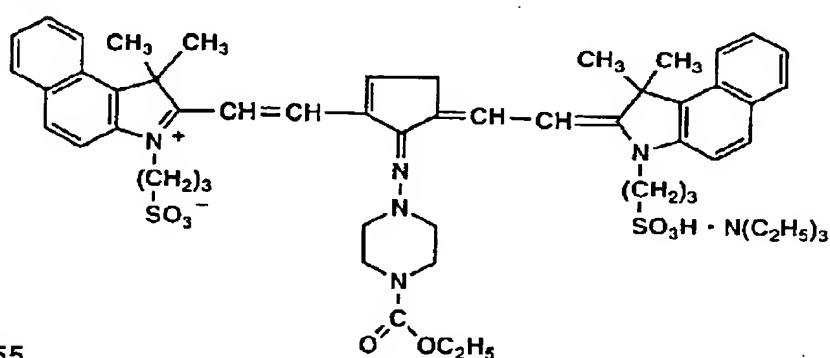
IR52



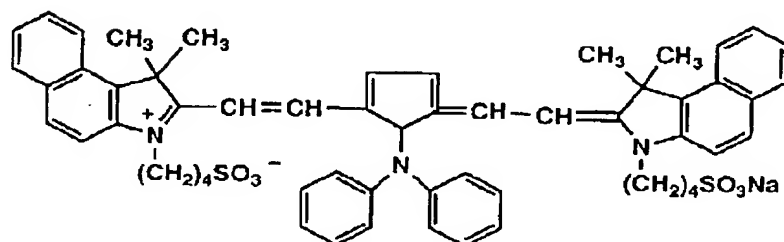
IR53



IR54



IR55



【0080】これらの色素は公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることもできる。

【0081】日本化薬：IR750（アントラキノン系）；IR002，IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチン系）；IRG022，IRG033（ジインモニウム系）；CY-2，CY-4，CY-9，CY-20，三井東圧：KIR103，SIR103（フタロシアニン系）；KIR101，SIR114（アントラキノン系）；PA1001，PA1005，PA1006，SIR128（金属錯体系）、大日本イ

ンキ化学：Fastogen blue8120、みどり化学：MIR-101，1011，1021等。その他、日本感光色素、住友化学、富士写真フイルム等の各社からも市販されている。

【0082】本発明において、赤外線吸収剤の添加量は、0.5～10重量%の範囲が好ましい。該添加量が10重量%を越えると非画像部（露光部）の現像性が低下し、0.5重量%未満では画像部の耐現像性が低下する。

【0083】（溶剤）本発明に用いられる溶剤について説明する。例えばn-プロパノール、イソプロピルアル

コール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、2-ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンングリコール、ジメチルトリグリコール、フリフリルアルコール、ヘキシレングリコール、ヘキシルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ブチルフェニルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、イソホロン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、炭酸プロピレン、酢酸フェニル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸シクロヘキシル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、 γ -ブチラクトン、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、3-エトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-エチル-1-ペンタノール、4-エトキシ-1-ペンタノール、5-メトキシ-1-ヘキサノール、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ヘキサノン、3-メチル-3-ヒドロキシ-2-ペンタノン、メチルセルソルブ (MC)、エチルセルソルブ (EC) 等が挙げられる。又アリルアルコール、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アニソール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチルカルビトール、テトラヒ

ドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、アセトン、メチルプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、*N*-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、*n*-ペンタン、2-メチルペンタン、3-エチルペンタン、メチルシクロペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、*o*-ジエチルベンゼン、*m*-ジエチルベンゼン、*p*-ジエチルベンゼン、クメン、*n*-アミルベンゼン、ジメチルジグリコール (DMDG)、エタノール等が挙げられる。

【0084】(結合剤) 結合剤に使用する高分子重合体としては、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド、及びそのコポリマー、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0085】上記フェノール樹脂としては、ノボラック樹脂が挙げられ、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合体樹脂、特開昭55-127553号に記載されているような、*p*-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合体樹脂等が挙げられる。

【0086】又上記アクリル樹脂としては、下記(1)～(17)に記載のモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重合体が挙げられる。

【0087】上記モノマー混合物には、上記モノマーと共重合し得る他のモノマーを混合してもよい。又、高分子重合体は、上記モノマーの共重合体によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等によって修飾したものであってもよい。

【0088】(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0089】(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例

例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0090】(3) アミノスルホン基を有するモノマー、例えば、m-アミノスルホンフェニルメタクリレート、p-アミノスルホンフェニルメタクリレート、m-アミノスルホンフェニルアクリレート、p-アミノフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等。

【0091】(4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、N-(p-トルエンスルホン)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホン)メタクリルアミド等。

【0092】(5) α 、 β -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0093】(6) 置換又は無置換のアルキルアクリレート、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等。

【0094】(7) 置換又は無置換のアルキルメタクリレート、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等。

【0095】(8) アクリルアミド若しくはメタクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒ

ドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0096】(9) フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0097】(10) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル類。

【0098】(11) ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0099】(12) スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0100】(13) ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0101】(14) オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

【0102】(15) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0103】(16) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-シアノスチレン、m-シアノスチレン、p-シアノスチレン等。

【0104】(17) アミノ基を有するモノマー、例えばN、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド等。

【0105】上記、共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、測定された重量平均分子量が1万~20万のものが好ましいが、当該共重合体の重量平均分子量はこの範囲に限定されるものではない。

【0106】上記高分子重合体には、必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等、他の任意の高分子重合体を併用してもよい。

【0107】感光性組成物中における高分子重合体の含有量は、20～90重量%の範囲が好ましく、30～70重量%の範囲が更に好ましい。

【0108】本発明の好ましい態様として、ノボラック樹脂及びアクリル樹脂を含有する態様が挙げられる。該アクリル樹脂はアクリル酸、メタクリル酸、又はそれらのエステル類を構成単位とする重合体が好ましい。ノボラック樹脂は感光層に対して20～80重量%の範囲で含有させることが好ましく、アクリル樹脂は感光層に対して1～50重量%の範囲で含有させることが好ましく、5～30重量%の範囲がより好ましい。

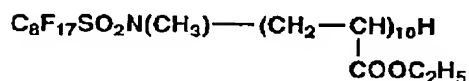
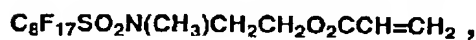
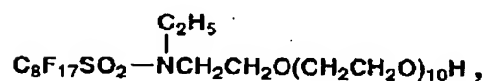
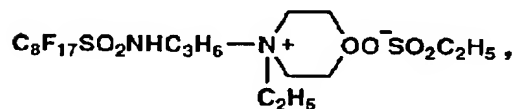
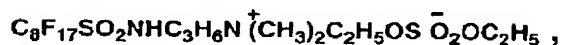
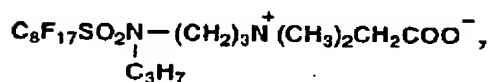
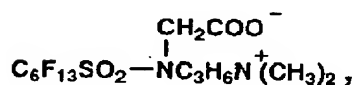
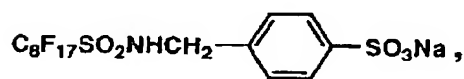
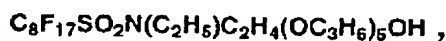
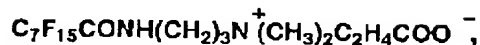
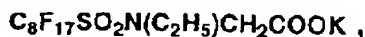
【0109】又本発明の好ましい態様としてノボラック樹脂及びノニオン界面活性剤を含有する態様が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂

肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリエチレングリコール等が挙げられる。ノボラック樹脂は感光層固形分に対して20～80重量%の範囲で含有させることが好ましく、ノニオン界面活性剤は感光層固形分に対して0.01～10重量%の範囲で含有させることが好ましく、0.1～1.0重量%の範囲がより好ましい。

【0110】本発明においては、フッ素系界面活性剤を0.001～5重量%含有させることが経時による非画像部の汚れ発生防止の点から好ましい。フッ素系界面活性剤としては例えば次のような化合物が挙げられる。

【0111】

【化22】



【0112】フッ素系界面活性剤としては市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S-381」、「S-382」、「SC-101」、「SC-102」、「SC-103」、「SC-104」（何れも旭硝子（株）製）、フロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-173」（何れもフロロケミカル・住友スリーエム製）、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」（何れも新秋田化成（株）製）、シュベゴフルアール「8035」、「8036」（何れもシュベグマン社製）、「BM1000」、「BM1100」（いずれもビーエム・ヒミー社製）、メガ

ファック「F-171」、「F-177」、「F-179」（いずれも大日本インキ化学（株）製）、などを挙げることができる。

【0113】本発明におけるフッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、0.05～2%、好ましくは0.1～1%である。上記のフッ素系界面活性剤は、1種又は2種以上を併用することができ、又その他の界面活性剤と併用することができる。

【0114】更に、感光層には、感脂性を向上するために親油性の樹脂を添加することができる。上記親油性の樹脂としては、例えば特開昭50-125806号に記

載されているような、炭素数 3～15 のアルキル基で置換されたフェノール類とアルデヒドの縮合物、例えば *t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂などが使用可能である。感光層には必要に応じて、更に上記以外の色素、顔料、増感剤、可視画剤等を含有させることができる。

【0115】本発明の画像形成材料は、上述した金属支持体上に、上記の感光性組成物を含有する感光層を有してなることを特徴とする。具体的には、上記の感光性組成物の塗布液を支持体の表面に塗布して感光層を設け、乾燥することで得られる。本発明においては、上記感光層の残留溶剤量が 5 mg/m^2 以下であることが好ましく、更に好ましくは 3 mg/m^2 以下である。

【0116】本発明の画像形成材料の製造方法は、上述した金属支持体上に上記感光性組成物を設けた後、好ましくは乾燥温度 85°C 以上、乾燥時間 10 秒以上の条件で処理を行う。好ましくは乾燥温度 90°C 以上、乾燥時間 30 秒以上であり、それらの条件で感光層表面の残留溶剤量が 5 mg/m^2 以下となるよう処理することが好ましい。

【0117】塗布方法は従来公知の方法、例えば回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なるが、例えば、感光性平版印刷版についていえば固形分として $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0118】〔2〕画像形成方法

本発明の画像形成材料には波長 700 nm 以上の光源を用い画像露光を行うのが好ましい。光源としては、半導体レーザー、He-Ne レーザー、YAG レーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられる。出力は 50 mW 以上が適当であり、好ましくは 100 mW 以上である。

【0119】本発明の画像形成材料の現像に用いられる現像液としては、水系アルカリ現像液が好適である。水系アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は $0.05 \sim 20$ 重量%の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは、 $0.1 \sim 10$ 重量%である。

【0120】本発明の画像形成方法において、現像液に*

バインダー A
バインダー B 分子量：38000
酸分解化合物 A
酸発生剤（例示（1））
シアニン色素（例示 IR-25）
界面活性剤（旭硝子 S-381）
溶剤（PGM）

バインダー A：フェノールと *m*-, *p*-混合クレゾール

*は、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶剤を加えることができる。

【0121】有機溶剤としては、プロピレングリコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、*n*-プロピルアルコール等が有用である。

【0122】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、以下の「部」は「重量部」を表す。

【0123】実施例 1

〈支持体 1 の作製〉厚さ 0.3 mm のアルミニウム板（材質 1050、調質 H16）を 65°C に保たれた 5% 水酸化ナトリウム水溶液で 1 分間脱脂処理を行った後水洗し、 25°C に保たれた 10% 硫酸水溶液中に 1 分間浸漬して中和し、更に水洗した。このアルミニウム板を 1.0 重量%の硝酸水溶液中において温度 25°C 、電流密度 10 A/dm^2 、処理時間 60 秒の条件で交流電流により電解粗面化を行なった。次いで、5% 水酸化ナトリウム水溶液中で温度 60°C 、10 秒間のデスマット処理を行ない、その後 20% 硫酸溶液中で温度 20°C 、電流密度 3 A/dm^2 、処理時間 1 分間の条件で陽極酸化処理を行った。その後、 80°C に保たれた 1% 酢酸アンモニウム水溶液中に 30 秒間浸漬し、水洗後 80°C で 3 分間乾燥した。更に 85°C に保たれたカルボキシメチルセルロース（以下、CMC と略す）の水溶液（濃度 0.1 重量%）に 30 秒浸漬して断熱層を設けた後、 80°C で 5 分間乾燥し支持体を作製した。尚、断熱層の皮膜量は 0.01 mg/m^2 であった。

【0124】（酸分解化合物 A の合成）1. 1-ジメトキシシクロヘキサノン（0.5 モル）、2-フェノキシエタノール（1.0 モル）及び *p*-トルエンスルホン酸 80 mg を混合し、攪拌させながら 120°C で 8 時間反応させた。反応により生成するメタノール及び反応溶剤は、反応終了後除去した。冷却後、水で洗浄し水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、その後中性になるまで飽和食塩水で洗浄し、得られた化合物を無水炭酸カリウムで脱水した後濃縮乾固して目的の下記酸分解化合物 A の白色結晶を得た。

【0125】（感光性組成物 1 の作製）以下に示すような割合で混合し感光性組成物とした。

【0126】

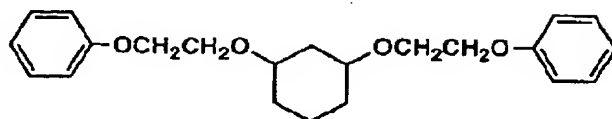
60.75 部
15 部
20 部
3 部
1 部
0.25 部
1000 部

とホルムアルデヒドとの共縮合化合物 $M_w = 3700$

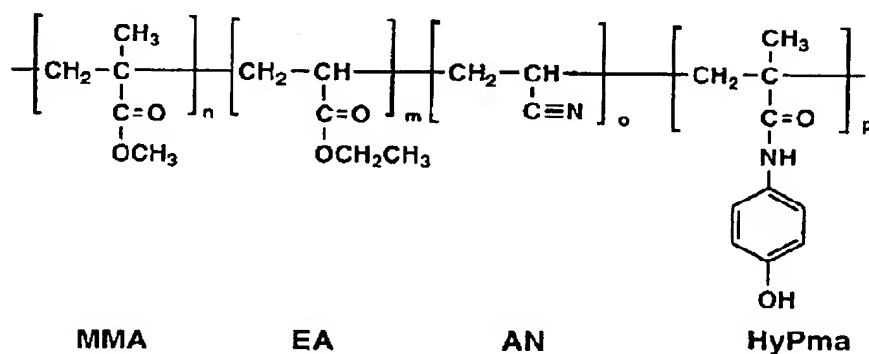
(フェノール／m-クレゾール／p-クレゾールのモル
比が5／57／38

*【0127】
*【化23】

酸分解化合物A



バインダーB(組成比:n/m/o/p=36.5/3.5/30/30)



【0128】(画像形成材料の作製) 前記作製した支持体上に、上記組成の感光性組成物よりなる感光層塗布液を、乾燥後の膜厚が2.0g/m²になるようにワイヤーバー塗布を行ない95℃で90秒間乾燥して画像形成材料(感光性平版印刷版)を得た。尚、ここでの感光層を感光層1とする。

【0129】(画像形成) 得られた感光性平版印刷版を半導体レーザー(波長830nm、出力500mw)で画像露光を行なった。レーザー光径はピークにおける強度の1/e²で13μmであった。又、解像度は走査方向、副走査方向とも2000dpiとした。

【0130】画像露光後、コニカ平版印刷版用現像液SDR-1(コニカ(株)製)と水との比が1:5となるよう希釈した。その後30℃に保った現像液に30秒間浸漬して現像を行なった後、水洗、乾燥を行なった。この際、非画像部(露光部)を除去し、ポジ型画像を形成する。

※【0131】(評価)

(感度) 上記条件において露光部が現像されるのに必要な露光エネルギー(mj/cm²)で評価した。

【0132】(ドットゲイン) 上記感度にて画像形成した平版印刷版で得られたデータを元に、最適露光条件を設定し、別途用意した平版印刷版に最適露光エネルギーで再度画像露光を行い、現像し小点を作成した。印刷機(三菱重工業(株)DAIYAF-I)、コート紙、湿し水(東京インキ(株)SG-51、濃度1.5%)、インキ(東洋インキ製造(株)製ハイプラスM紅)を使用し、画像部の濃度を1.6にして印刷を行ったときの印刷物上のスクリーン線数150line/inchの50%網点を測定しゲイン量を測定した。面積の測定はマクベス濃度計を使用した。

【0133】実施例2

以下に示すような割合で混合し感光性組成物とした。

※【0134】

(感光性組成物2の作製)

| | |
|-----------------------------------|--------|
| バインダーA | 50部 |
| バインダーB 分子量:38000 | 10部 |
| 酸架橋型樹脂:レゾール樹脂(昭和高分子社製ショールCKP-918) | 35.75部 |
| 光酸発生剤(例示(1)) | 3部 |
| シアニン色素(例示IR-25) | 1部 |
| 界面活性剤(旭硝子S-381) | 0.25部 |
| 溶剤(PGM) | 1000部 |

(画像形成材料の作製) 前記作製した支持体上に、上記組成の感光性組成物よりなる感光層塗布液を実施例1同様に塗布を行ない、画像形成材料(感光性平版印刷版)を得た。尚、ここでいう感光層を感光層2とする。

【0135】(画像形成) 得られた感光性平版印刷版を半導体レーザー(波長830nm、出力500mw)で画像露光を行なった。その際、レーザー光径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $13\mu m$ であった。又、解像度は走査方向、副走査方向とも2000dpiとした。画像露光後、コニカ平版印刷版用現像液SDR-1(コニカ(株)製)と水との比が1:5となるよう希釈した。その後30℃に保った現像液に30秒間浸漬して現像を行なった後、水洗、乾燥を行なった。この際、非画線部*

* (露光部) を除去し、ネガ型画像を形成する。評価は、実施例1と同様に行った。

【0136】実施例3~20

実施例1で用いた支持体1を表1及び表2に示すように変更した他は同様にして実施例3~20を行った。尚、実施例1~10は態様1及び2における本発明であり、実施例11~14は態様1における本発明であり、実施例15~20は比較例である。

【0137】得られた結果を以下の表1及び表2に示す。

【0138】

【表1】

| 実施例 No. | 感光層 | 支持体 | 電解粗面化条件 | | | 陽極酸化皮膜条件 | | | 陽極酸化 皮膜量 (mg/dm^2) | Ra (μm) | Rz (μm) |
|------------|-----|-----|---------|-----------------------|----------------------|----------|-----------------------|----------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| | | | 電解液 | 温度 ($^{\circ}C$) | 電流密度 (A/dm^2) | 20%処理液 | 温度 ($^{\circ}C$) | 電流密度 (A/dm^2) | | | |
| 1 | 1 | 1 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.65 | 3.95 |
| 2 | 2 | 1 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.65 | 3.95 |
| 3 | 1 | 2 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.65 | 3.95 |
| 4 | 2 | 2 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.65 | 3.95 |
| 5 | 1 | 3 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.65 | 3.95 |
| 6 | 2 | 3 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.65 | 3.95 |
| 7 | 1 | 4 | 硝酸 | 25 | 6 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.34 | 3.03 |
| 8 | 2 | 4 | 硝酸 | 25 | 6 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.34 | 3.03 |
| 9 | 1 | 5 | 硝酸 | 25 | 3 | 硫酸 | 20 | 5 | 31 | 0.28 | 4.02 |
| 10 | 2 | 5 | 硝酸 | 25 | 3 | 硫酸 | 20 | 5 | 31 | 0.28 | 4.02 |
| 11 | 1 | 6 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 5 | 31 | 0.67 | 4.02 |
| 12 | 2 | 6 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 5 | 31 | 0.67 | 4.02 |
| 13 | 1 | 7 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 7 | 48 | 0.69 | 4.02 |
| 14 | 2 | 7 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 7 | 48 | 0.69 | 4.02 |
| 15 | 1 | 8 | 硝酸 | 25 | 15 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.83 | 5.18 |
| 16 | 2 | 8 | 硝酸 | 25 | 15 | 硫酸 | 20 | 3 | 20 | 0.83 | 5.18 |
| 17 | 1 | 9 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 15 | 63 | 0.87 | 5.18 |
| 18 | 2 | 9 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 15 | 63 | 0.87 | 5.18 |
| 19 | 1 | 10 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 1 | 8 | 0.63 | 3.25 |
| 20 | 2 | 10 | 硝酸 | 25 | 10 | 硫酸 | 20 | 1 | 8 | 0.63 | 3.25 |

【0139】

【表2】

| 実施例 No. | 断熱層 素材 | 断熱層 皮膜量 (mg/m ²) | 表面エネルギー γ (H) (dyn/cm) | レーザー感度 (mJ/cm ²) | ドットゲイン 変動率 (%) |
|------------|------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 1 | CMC | 0.01 | 20.3 | 200 | 23 |
| 2 | CMC | 0.01 | 20.3 | 200 | 22 |
| 3 | ポリビニルホスホン酸 | 0.01 | 24.7 | 250 | 19 |
| 4 | ポリビニルホスホン酸 | 0.01 | 24.7 | 200 | 17 |
| 5 | CMC | 1 | 43.2 | 300 | 24 |
| 6 | CMC | 1 | 43.2 | 300 | 22 |
| 7 | CMC | 0.01 | 16.1 | 150 | 26 |
| 8 | CMC | 0.01 | 16.1 | 150 | 25 |
| 9 | CMC | 0.01 | 26.8 | 100 | 28 |
| 10 | CMC | 0.01 | 26.8 | 120 | 29 |
| 11 | — | 0 | 45.9 | 250 | 30 |
| 12 | — | 0 | 45.9 | 250 | 28 |
| 13 | — | 0 | 51.1 | 200 | 26 |
| 14 | — | 0 | 51.1 | 300 | 24 |
| 15 | — | 0 | 36.9 | 400 | 47 |
| 16 | — | 0 | 36.9 | 400 | 42 |
| 17 | — | 0 | 39.1 | 100 | 45 |
| 18 | — | 0 | 39.1 | 100 | 41 |
| 19 | — | 0 | 53.5 | 500 | 20 |
| 20 | — | 0 | 53.5 | 500 | 29 |

【0140】表1及び表2から明かなように、本発明により得られたポジ型或いはネガ型の平版印刷版は、赤外線による露光で画像形成が可能であるのみならず赤外線に対する感度が高く、かつドットゲインの変動の少ない良好な画像を呈することが分かる。

【0141】実施例21～36

以下のようにして支持体を作製した。

【0142】〈支持体11の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液で1分間脱脂処理を行った後水洗した。その後、2.25KWモーターからなる研磨ブラシ（材質：ナイロン）3本でストンパウダー20%水溶液の研磨剤を使用し、搬送速度6m/分でブラシ研磨を行った。次に温度20℃、2.5%塩酸浴において電流密度20A/dm²、電解時間10秒間（電気容量として200クーロン）交流電解研磨し、水洗処理後5%水酸化ナトリウムで50℃、5秒間デスマット処理し、次いで50%硝酸で中和洗浄した。

【0143】〈支持体12の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液で1分間脱脂処理を行った後水洗した。その後、2.25KWモーターからなる研磨ブラシ（材質：ナイロン）3本でストンパウダー20%水溶液の研磨剤を使用し、搬送速度6m/分でブラシ研磨を行った。次に温度20℃、1.0wt%の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度10A/dm²、処理時間60秒の条件で交流電流により電解粗面化を行なった。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液中で温度60℃、10秒間のデスマット処理を行な

った後、50%硝酸で中和洗浄した。

【0144】〈支持体13の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液で1分間脱脂処理を行った後水洗した。その後、2.25KWモーターからなる研磨ブラシ（材質：ナイロン）3本でストンパウダー20%水溶液の研磨剤を使用し、搬送速度6m/分でブラシ研磨を行った。次に温度20℃、1.0wt%の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度10A/dm²、処理時間60秒の条件で交流電流により電解粗面化を行なった。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液中で温度60℃、10秒間のデスマット処理を行なった。その後、20%硫酸溶液中で温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分間の条件で陽極酸化処理を行い、水洗、乾燥した。

【0145】〈支持体14の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液で1分間脱脂処理を行った後水洗した。その後、2.25KWモーターからなる研磨ブラシ（材質：ナイロン）3本でストンパウダー20%水溶液の研磨剤を使用し、搬送速度6m/分でブラシ研磨を行った。次に温度20℃、1.0wt%の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度10A/dm²、処理時間60秒の条件で交流電流により電解粗面化を行なった。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液中で温度60℃、10秒間のデスマット処理を行なった。その後、20%硫酸溶液中で温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分間の条件で陽極酸化処理を行った。85℃に保たれたポリビニルホスホン酸（以

下、PVP Aと略す)の水溶液(濃度0.1wt%)に30秒浸漬した後、80℃で5分間乾燥した(断熱材:PVP Aの付き量0.01mg/m²)。

【0146】〈支持体15の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を研磨ブラシ(材質:ナイロン)と400メッシュのパミストン水懸濁液を用いてアルミ表面をブラシ研磨し、水洗した。10%水酸化ナトリウム水溶液中にて70℃、60秒間でエッチングを行い、水洗後、20%硝酸水溶液中で中和洗浄した。これをV_a=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160C/dm²の条件下で電解粗面化を行った。次いで、30%の硫酸水溶液中に浸漬し、温度55℃、処理時間2分でデスマット処理を行った。その後、20%硫酸水溶液中で電流密度2A/dm²条件下で2分間陽極酸化処理を行った。

【0147】〈支持体16の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を研磨ブラシ(材質:ナイロン)をトリクロロエチレン洗浄し脱脂後、400メッシュのパミストン水懸濁液を用いてアルミ表面をブラシ研磨し水洗した。このアルミ板を25%水酸化ナトリウム水溶液に45℃で10秒間浸漬して水洗した。次いで7%硫酸電解液、電流密度15A/dm²で直流陽極酸化皮膜を設け、水洗乾燥した。

【0148】〈支持体17の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を26%水酸化カリウム、温度75℃でスプレーによるエッチング処理を行い、水洗洗浄した。次いで1%塩酸水溶液、温度30℃でスプレーによるデスマット処理を行い後に水洗洗浄した。そして1%塩酸水溶液、温度35℃で連続式直流電圧粗面化を行った。条件は、直流電圧のリップ率10%、電流密度25A/dm²、電気量100C/dm²とした。その後、水洗洗浄を行った。次いで26%水酸化カリウム、温度75℃でスプレーによるエッチング処理を行い、水洗洗浄した。1%硝酸水溶液、温度30℃でスプレーによるデスマット処理を行い後に水洗洗浄した。1%硝酸水溶液中で、温度45℃で連続式交流電圧粗面化を行った。条件は、電流密度60A/dm²、電気量230C/dm²で行い、処理後水洗洗浄を行った。次いで5%水酸化カリウム、温度75℃でスプレーによるエッチング処理を行い、水洗洗浄した。15%硫酸水溶液、温度60℃でスプレーによるデスマット処理を行い、水洗洗浄を行った。これを15%硫酸水溶液、温度35℃、電流密度2A/dm²で直流電圧で陽 *

*極酸化を行い、水洗により洗浄を行い支持体の作製を行った。

【0149】〈支持体18の作製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を26%水酸化カリウム、温度75℃でスプレーによるエッチング処理を行い、水洗洗浄した。1%塩酸水溶液、温度30℃でスプレーによるデスマット処理を行い、水洗洗浄した。1%塩酸水溶液、温度35℃で連続式直流電圧粗面化を行った。条件は、直流電圧のリップ率10%、電流密度25A/dm²、電気量100C/dm²とした。その後水洗洗浄を行った。次いで26%水酸化カリウム、温度75℃でスプレーによるエッチング処理を行い、水洗洗浄した。1%硝酸水溶液、温度30℃でスプレーによるデスマット処理を行った後水洗洗浄した。1%硝酸水溶液、温度45℃で連続式交流電圧粗面化を行った。条件は、電流密度60A/dm²、電気量230C/dm²とし、処理後水洗洗浄を行った。次いで5%水酸化カリウム、温度75℃でスプレーによるエッチング処理を行い、水洗洗浄した。15%硫酸水溶液、温度60℃でスプレーによるデスマット処理を行い、水洗洗浄を行った。これを15%硫酸水溶液、温度35℃、電流密度2A/dm²で直流電圧で陽極酸化を行い、水洗洗浄を行った。支持体表面に断熱層を有する目的で、85℃に保たれたPVP Aの水溶液(濃度0.1wt%)に30秒浸漬した後、80℃で5分間乾燥し、支持体を作製した(断熱材:PVP Aの付き量0.01mg/m²)。

【0150】〈酸分解化合物Bの合成〉500ml三口フラスコにシクロヘキサノンジメチルアセタール57.68g(0.4mol)、ジエチレングリコール42.45g(0.4mol)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.19g(0.001mol)、及びトルエン200mlを仕込み、還流加熱で反応した。分水器で20分に一度トルエンとメタノールを除き、新しいトルエンを追加した。8時間反応させ反応終了とした。

【0151】放冷した後反応物を水で洗浄し、水酸化ナトリウムで中和洗浄し、脱水後、反応物を減圧濃縮によりワックス状の酸分解化合物B(分子量1200、収率72.1%)を得た。

【0152】次に、以下のように感光層3用の感光性組成物3を作製した。

【0153】(感光性組成物3の作製)以下に示すような割合で混合し感光性組成物とした。

【0154】

バインダーA
バインダーB 分子量:38000
酸分解化合物B
光酸発生剤(例示(1))
シアニン色素(例示IR-15)
界面活性剤(旭硝子S-381)

60.75重量部
15重量部
20重量部
3重量部
1重量部
0.25重量部

上述した支持体 11~18 上に、実施例 1 で用いた感光層 1 及び上記の如く得られた感光層 3 の塗布液を乾燥後の膜厚が 2.0 g/m^2 になるようにワイヤーバー塗布を行ない、 95°C で 90 秒間乾燥して平版印刷版を得た。尚、支持体の特性は表 3 参照。

【0155】(画像形成) 得られた平版印刷版を、半導体レーザー (波長 830 nm 、出力 500 mw) で画像露光を行なった。レーザー光径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $13 \mu\text{m}$ であった。又、解像度は走査方向、副走査方向とも 2000 dpi とした。画像露光の後、コニカ PS 版用現像液 SDR-1 (コニカ (株) 製) と*

*水との比が 1:5 となるよう希釈した。その後 30°C に保った前記現像液に 30 秒間浸漬し現像を行なった後水洗乾燥を行ない、画像を形成した。

【0156】得られた画像に対し、実施例 1 と同様の評価を行った。得られた結果を以下の表 3 に示す。尚、実施例 21~36 は態様 1 における本発明であり、実施例 27、28 及び 35、36 は態様 2 における本発明である。

【0157】

【表 3】

| 実施例 No. | 感光層 | 支持体 | 陽極酸化 皮膜厚 (mg/dm^2) | Ra (μm) | Rz (μm) | 断熱層素材 | 断熱層 皮膜量 (mg/m^2) | 表面エネルギー $\gamma(\text{H})$ (dyn/cm) | レーザー 感度 (mJ/cm^2) | ドットゲイン 変動率 (%) |
|------------|-----|-----|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-----------------------------------|--|------------------------------------|----------------------|
| 21 | 1 | 11 | 20 | 0.57 | 4.02 | — | 0 | 32.4 | 150 | 19 |
| 22 | 3 | 11 | 20 | 0.57 | 4.02 | — | 0 | 32.4 | 200 | 18 |
| 23 | 1 | 12 | 20 | 0.53 | 3.91 | — | 0 | 24.1 | 100 | 21 |
| 24 | 3 | 12 | 20 | 0.53 | 3.91 | — | 0 | 24.1 | 150 | 20 |
| 25 | 1 | 13 | 20 | 0.53 | 3.91 | — | 0 | 28.8 | 150 | 22 |
| 26 | 3 | 13 | 20 | 0.53 | 3.91 | — | 0 | 28.8 | 150 | 20 |
| 27 | 1 | 14 | 20 | 0.53 | 3.91 | PVPA | 0.01 | 30.1 | 250 | 26 |
| 28 | 3 | 14 | 20 | 0.53 | 3.91 | PVPA | 0.01 | 30.1 | 250 | 24 |
| 29 | 1 | 15 | 31 | 0.67 | 4.56 | — | 0 | 31.2 | 100 | 23 |
| 30 | 3 | 15 | 31 | 0.67 | 4.56 | — | 0 | 31.2 | 150 | 21 |
| 31 | 1 | 16 | 31 | 0.67 | 4.56 | — | 0 | 36.4 | 300 | 30 |
| 32 | 3 | 16 | 31 | 0.67 | 4.56 | — | 0 | 36.4 | 300 | 28 |
| 33 | 1 | 17 | 48 | 0.61 | 5.43 | — | 0 | 40.1 | 100 | 17 |
| 34 | 3 | 17 | 48 | 0.61 | 5.43 | — | 0 | 40.1 | 150 | 17 |
| 35 | 1 | 18 | 48 | 0.61 | 5.43 | PVPA | 0.01 | 49.3 | 200 | 24 |
| 36 | 3 | 18 | 48 | 0.61 | 5.43 | PVPA | 0.01 | 49.3 | 300 | 20 |

【0158】表 3 から明らかなように、本発明により得られたポジ型或いはネガ型の平版印刷版は、赤外線による露光で画像形成が可能であるのみならず赤外線に対する感度が高く、かつドットゲインの変動の少ない良好な画像を呈することが分かる。

【0159】

【発明の効果】本発明の画像形成材料及び画像形成方法※

※により、近赤外～赤外線領域による露光で画像形成が可能で、特に該領域に発光領域を有するレーザーを用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版が可能であり、しかも該領域に対する感度が高く、かつドットゲイン変動率が改善された画像を得ることができるという顕著に優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 0 3 F 7/039
7/09
7/11
7/20

識別記号

6 0 1
5 0 1
5 0 3
5 0 5

F I

G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/09 5 0 1
7/11 5 0 3
7/20 5 0 5